

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08328306
PUBLICATION DATE : 13-12-96

APPLICATION DATE : 30-05-95
APPLICATION NUMBER : 07154129

APPLICANT : CANON INC;

INVENTOR : YANAI SHINYA;

INT.CL. : G03G 9/087 G03G 9/08 G03G 13/08 G03G 15/08

TITLE : TONER AND DEVELOPING METHOD

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a toner making an image free from unevenness in image density and fog even after use for a long time in an environment at low temp. and humidity and not causing the fusion of a developer on a developer carrier.

CONSTITUTION: A monomer compsn. contg. a polymerizable monomer and a colorant is polymerized in an aq. medium to obtain the objective toner contg. a component having a number average mol.wt. of <2,000 by 0.01-10wt.% of the total amt. of the resin components and having a shape factor SF1 of 100-150 and a shape factor SF2 of 100-140. This toner is used in a developing method in which a nonmagnetic one-component developer is carried on a developer carrier with a resin coating layer contg. a resin and graphite charged to polarity reverse to that of the developer while regulating the thickness of a layer of the developer with a blade, the developer is conveyed to a developing part confronting an image carrier and an electrostatic charge image on the image carrier is developed with the developer at the developing part.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-328306

(43)公開日 平成8年(1996)12月13日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/087		G 0 3 G	9/08 3 2 1
	9/08			15/08 5 0 7 L
	13/08			9/08
	15/08	5 0 7		13/08

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 14 頁)

(21)出願番号 特願平7-154129

(22)出願日 平成7年(1995)5月30日

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 千葉 建彦

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 稲葉 功二

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 谷内 信也

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 豊田 善雄 (外1名)

(54)【発明の名称】 トナー及び現像方法

(57)【要約】

【目的】 低温低湿環境下での耐久によっても画像濃度ムラやカブリが無く、現像剤担持体上に現像剤融着の生じないトナーを提供することにある。

【構成】 非磁性一成分系現像剤に対して逆帯電性の樹脂及びグラファイトを含有した樹脂被覆層を有する現像剤担持体上に、ブレードで現像剤層を規制しつつ非磁性一成分現像剤を担持して、像担持体と対向した現像部へと搬送し、前記現像部で前記現像剤により前記像担持体の静電荷像を現像する現像方法に供するトナーにおいて、前記トナーは、少なくとも水系媒体中で重合性単量体と着色剤を含む単量体組成物を重合して得られたトナーであり、該トナーは分子量分布(Mn)において、 $Mn < 2000$ となる分子量を有する成分が樹脂分全量に対し0.01重量%～10重量%存在し、且つ形状係数SF1、SF2が、
 $100 \leq SF1 \leq 150$
 $100 \leq SF2 \leq 140$
であることを特徴とする。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非磁性一成分系現像剤に対して逆帯電性の樹脂及びグラファイトを含有した樹脂被覆層を有する現像剤担持体上に、ブレードで現像剤層を規制しつつ非磁性一成分現像剤を担持して、像担持体と対向した現像部へと搬送し、前記現像部で前記現像剤により前記像担持体の静電荷像を現像する現像方法に供するトナーにおいて、

前記トナーは、少なくとも水系媒体中で重合性単量体と着色剤を含む単量体組成物を重合して得られたトナーであり、

該トナーは分子量分布(Mn)において、 $Mn < 2000$ となる分子量を有する成分が樹脂分全量に対し0.01重量%～10重量%存在し、

且つ形状係数SF1, SF2が、

$100 \leq SF1 \leq 150$

$100 \leq SF2 \leq 140$

であることを特徴とするトナー。

【請求項2】 該トナーの帯電量QとSF1, SF2との間に

【数1】

$$12 \leq \sqrt{(SF1 \times SF2 / Q)} \leq 40$$

が成り立つことを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項3】 現像剤担持体上に、ブレードで現像剤層を規制しつつ該トナーを担持して、像担持体と対向した現像部へと搬送し、前記現像部で前記現像剤により前記像担持体上の潜像を現像する方法において、

該現像剤担持体は、平均表面粗度Raが0.1～2.1μm、表面の凹凸の平均間隔Smが30～70μmであり、該平均表面粗度Raとの間に $Ra / Sm \leq 0.5$ の式が成り立つ表面を有しており、

該トナーは請求項1に記載のトナーであることを特徴とする現像方法。

【請求項4】 該トナーの帯電量QとSF1, SF2との間に

【数2】

$$42 \leq \sqrt{(SF1 \times SF2 / Q)} \leq 40$$

が成り立つことを特徴とする請求項3に記載の現像方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真法、静電印刷法などにおいて形成される静電荷像を特に非磁性一成分現像剤を用いて現像するトナー及び現像方法に関する。

【0002】 さらに詳しくは、直接又は間接電子写真現像方法において現像剤として水性懸濁重合によって得られたトナー粒子を少なくとも含有するトナー及びそれを用いた現像方法に関する。

【0003】

【従来の技術】 従来、電子写真プロセスを用いる現像剤

2

は、ポリエステル・スチレン-アクリル・エポキシ樹脂等に着色剤や荷電制御剤さらには離型剤を加え熔融混練し、均一に分散せしめた後、所定の粒度に粉碎し更に過剰の微／粗粉現像剤を分級器を用い除去する粉砕法による製造方法が一般的である。

【0004】 しかしながら、最近の更なる高画質化に伴い現像剤を更に小粒径化することが必要になってきた。

【0005】 もっとも、コールターカウンターにより測定した現像剤の粒径が9μm以下になるに従い、従来では問題にならなかった使用原材料の均一分散性や効率の高い粉砕性、さらにはシャープな粒度分布に現像剤を分級することが極めて難しくなる傾向にある。

【0006】 これら粉砕法による現像剤の問題点を克服するため、特公昭36-10231号、同43-10799号及び同51-14895号公報等により懸濁重合法による現像剤の製造方法が提案されている。懸濁重合法においては、重合性単量体、着色剤、重合開始剤更に必要に応じて架橋剤、荷電制御剤、その他添加剤を、均一に溶解または分散せしめて単量体組成物とした後、この単量体組成物を分散安定剤を含有する連続相、例えば水相中に適当な攪拌機を用いて分散し、同時に重合反応を行わせ、所望の粒径を有する現像剤を得る方法である。

【0007】 この製造方法は、粉砕工程を経ないため現像剤に脆性を付与せしめる必要が無く、更に従来の粉砕法では使用することができなかった低軟化点物質を多量に使用することができる等の材料の選択幅が広がる。また現像剤粒子表面に疎水性の材料である離型剤や着色剤等が露出しづらく、このため現像剤保持部材・感光体・転写ローラー・定着器等への汚染が少ないこと等の特徴を有し最近注目されている。

【0008】 更に近年、デジタルフルカラー複写機やプリンターが実用化され、解像力・階調性はもとより色ムラの無い色再現性に優れた高画質画像が得られるようになってきた。デジタルフルカラー機においては、色画像原稿をB(ブルー)・G(グリーン)・R(レッド)の各フィルターで色分解した後、オリジナル画像に対応した20μm～70μmのドット径からなる潜像をY(イエロー)・M(マゼンタ)・C(シアン)・B(ブラック)の各色現像剤を用い減色混合作用を利用して現像するが、白黒複写機と較べ多量の現像剤を感光体から転写材に転写させる必要があることや、将来更なる高画質化に対応すべくより微小ドットに対応した現像剤の微小粒径化の要求も予想される。

【0009】 また将来のプリンターや複写機の高速化やフルカラー化に伴い、さらなる低温定着性の向上も重要な要素となり、この点からも比較的容易に粒度分布がシャープで微小粒径の現像剤が製造できる重合法は、優れた特性を示している。

【0010】 フルカラー複写機に搭載されるトナーは、

例えばOHP画像の定着時には定着工程で多色トナーが充分混色することが必要で、黒トナーと較べカラートナーは、一般的にシャープメルトな低分子量樹脂が要望される。

【0011】また、一般的に黒トナーは、定着時の耐高温オフセット性を向上させるためポリエチレンワックスやポリプロピレンワックス等の比較的離型性の高い結晶性の材料を用いている。しかしながら、カラートナーに上記のようなワックスを用いた場合には、この離型剤の結晶性が高いためOHPに出力した際著しく透明性が阻害される。

【0012】このため通常カラートナー構成成分として離型剤を添加せずに加熱定着ローラーヘシリコンオイル等を均一塗布せしめることで、結果的に耐高温オフセット性の向上を図っている。しかしながら、このようにして得られた出力転写材は、その表面に余分のシリコンオイル等が付着するため、ユーザーが使用する際不快感を生じ好ましくない。

【0013】また、近年低ランニングコスト、容器の小型化等の面より一成分現像方式が着目されている。

【0014】特に図1に示されるような規制ブレード15によってトナー12が規制されつつ、帯電性を付与されて現像剤担持体11上を担持してゆくといった、ブレードコート方式は構成の簡便さ等の面で有利であり着目されている。

【0015】しかしながら、上記のような現像装置においては現像剤担持体11上に比較的薄い均一なトナー層を形成しなければならないが、トナー層の形成は環境状態、トナー12の物性、現像剤担持体11表面の状態等に依存し、特に低湿環境においてムラを生じる場合が多い。

【0016】また、複写を重ねるにつれて現像剤12が繰り返し担持体11と摩擦された結果、トナー12の流動性を良くするための添加剤等の非現像物質が現像スリーブ上に堆積したり、或いはトナー12中の低軟化点物質が現像剤担持体11上に成膜するために、現像剤担持体11の表面状態が変化し、トナー12の現像性が変化するという問題があった。

【0017】さらに、このような現像剤規制部材を構成する現像器に直接重合法で得られた現像剤を用いた場合、直接重合法で得た現像剤は粉砕法で得る現像剤と比較して極めて流動性が高いため現像剤が現像剤保持部材と規制部材間をすり抜ける現象が発生する場合がある。このため、現像剤粒子間の帯電量が不均一になり易く、且つ均一なコーティングが得られない結果として地カブリや画像ムラのある不良画像が発生することがある。更に現像剤担持体表面が鏡面形状の場合には、周方向への搬送力不足のため担持体両端への現像剤の偏りが生じ、繰り返し耐久画出し実験で軸受け等に現像剤が入り込み現像剤の融着物が発生するため、転写時において転写不

良を起こしやすくなる。

【0018】また、一般的に直接重合を用いたトナーは、実質球形であるために現像器内で最密充填しやすく、場合によっては現像剤が現像器内の規制部材下流部分に現像剤が密に充填するため、現像剤への機械的負荷力が増加し現像剤担持体上に現像剤が融着する所謂スリーブ汚染が発生する。スリーブ汚染は、画像濃度の低下や地カブリの原因となり好ましくない。多量の低軟化点物質を含有する粉砕法現像剤においては、この現象が更に顕著になる。

【0019】従来、特開昭63-247762号公報に、パラフィン等の低軟化点物質を単量体に対し50～3000重量部含有した直接重合法現像剤を用い、現像剤担持体の表面粗さ(R_{zmax}値)に着目した出願がなされている。しかしながら、現像剤の現像剤担持体上への融着に関しては、繰り返し画出し耐久において初期には効果が認められたが、現像剤中に低軟化点物質を50～3000重量部含む直接重合法により得られる現像剤は、繰り返し画出し耐久後は、現像剤保持部材上に融着が認められた。また、スリーブ表面粗さ(R_{zmax}値)の規制だけでは、流動性の良い現像剤を安定して現像剤保持部材上に搬送しつづけることは困難であった。

【0020】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述した欠点を解決したトナー及び現像方法を得ることにある。

【0021】すなわち本発明の目的は、低温低湿環境下で耐久を行なった場合でも画像濃度ムラ・カブリ等が無く、画質・定着性に優れた画像が得られるトナー及び現像方法を提供することにある。

【0022】本発明の目的は、現像剤担持体上に現像剤融着や外部添加剤付着の生じない、安定した画像が得られるトナー及び現像方法を提供することにある。

【0023】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明の目的は、非磁性一成分系現像剤に対して逆帯電性の樹脂及びグラファイトを含有した樹脂被覆層を有する現像剤担持体上に、ブレードで現像剤層を規制しつつ非磁性一成分現像剤を担持して、像担持体と対向した現像部へと搬送し、前記現像部で前記現像剤により前記像担持体の静電荷像を現像する現像方法に供するトナーにおいて、前記トナーは、少なくとも水系媒体中で重合性単量体と着色剤を含む単量体組成物を重合して得られたトナーであり、該トナーは分子量分布(M_n)において、M_n<2000となる分子量を有する成分が樹脂分全量に対し0.01重量%～10重量%存在し、且つ形状係数SF1、SF2が、

$$100 \leq SF1 \leq 150$$

$$100 \leq SF2 \leq 140$$

であることを特徴とするトナーを用いることによって達

成される。

【0024】本発明において現像剤の形状係数であるSF1が100～150を示す現像剤は良好な流動性を示す。流動性の一つの指標である凝集度が30%以下、より好ましくは3～25%の場合には静電潜像担持体である感光体から中間転写体や転写材上への転写効率が極めて高くなり93%以上の高転写効率が期待できる。仮に現像剤の形状係数SF1が100～150を示すものであっても、現像剤に極めて流動性の悪い添加剤を添加し現像剤の流動性が30%を超えると、若干の転写効率の低下がみられた。逆に凝集度が3%未満の場合には、転写効率は優れた値を示すが逆に画像周辺に現像剤の飛び散り現象が発生し好ましくない。このように形状係数SF1が100～150を示す現像剤は、特に電子写真プロセスの転写工程に多大の効果をもたらすが、既に述べたようにその流動性の良さのため逆に現像剤が規制部材をすり抜れたり、現像剤担持体上に不均一な偏りを生じ高画質画像を継続して得ることはむずかしい。

【0025】また、本発明において現像剤の形状係数であるSF2が100～140を示す現像剤は、表面が平滑なため帯電的に極めてシャープなものとなる。このため、SF2の値は特に現像・転写工程における画質に寄与するが、現像剤に添加した外部添加剤が剥離しやすいという面も有しており、特に微粒子が帯電力を有しやすい低温環境下での制御が難しい。

【0026】そこで本発明においては、上記のような形状に由来する極めて流動性及び帯電性に優れた現像剤であるため、必要以上に現像剤に付加力を与えずに均一に現像剤担持体上に現像剤をコーティングする必要に迫られ本発明に至った。

【0027】以下本発明を詳細に説明する。

【0028】本発明に用いられる現像剤としては、ルーゼックスで測定した形状係数であるSF1、SF2がそれぞれ

$$100 \leq SF1 \leq 150$$

$$100 \leq SF2 \leq 140$$

を満足し、且つ現像剤中の分子量分布(Mn)において、 $Mn < 2000$ となる分子量を有する成分が樹脂分全量に対し0.01重量%以上10重量%以下存在することを特徴とする。

【0029】本発明に用いられる形状係数を示すSF1、SF2とは、日立製作所機FE-SEM(S-800)を用いトナー像を100個無作為にサンプリングし、その画像常法はインターフェースを介してニコレ社製画像解析装置(Luzex3)に導入し解析を行い、下式より算出し得られた値を本発明においては形状係数SF1、SF2と定義した。

【0030】

【数3】

(4)

特開平8-328306

6

〈SF1の定義式〉

$$\text{形状係数}(SF1) = \frac{(MXLNG)^2}{AREA} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

〔式中、MXLNGは画像上現像剤の絶対最大長を示し、AREAは現像剤の投影面積を示す。〕

【0031】

【数4】

〈SF2の定義式〉

$$\text{形状係数}(SF2) = \frac{(PELI)^2}{AREA} \times \frac{1}{4\pi} \times 100$$

〔式中、PELIは画像上現像剤投影像の周辺長を示し、AREAは現像剤の投影面積を示す。〕

【0032】SF1が150を超えると、現像剤は球形から徐々に不定形に近づき、それにつれて徐々に転写効率の低下が認められる。そしてトナー表面の帯電性が均一な重合法トナーの場合、低温低湿下では特に転写されずに残ったトナーのドラムへの付着力が強力になるため、画像及びトナークリーニング性が悪化する。

【0033】SF2が140を超えると、現像剤は平滑な表面性を失うため、シャープな帯電性が得られなくなり、本発明の場合現像機からのトナー飛散が見られるようになる。さらに、低温低湿下では遊離した外添剤が現像剤担持体に付着してしまうため、画像ムラとして観測される。

【0034】また、本発明においては現像剤中の分子量分布(Mn)において、 $Mn < 2000$ となる分子量を有する成分が樹脂分全量に対し0.01重量%～10重量%存在することが必須である。

【0035】すなわち、本発明の水系媒体中直接重合トナーを得る方法においては、媒体の重合禁止効果等によってそのトナー表面の分子量が小さくなる傾向があり、特に現像剤中の分子量分布(Mn)において、 $Mn < 2000$ となる分子量を有する成分が樹脂分全量に対し10重量%を上回るトナーの場合には、トナー表面がかなり低分子量樹脂として存在する。

【0036】このため、上記のトナーを本発明に用いた場合にはトナーのスリーブ汚染や単量体のスリーブコート樹脂への移行による帯電不良等が生じる。

【0037】そして特に低温低湿下では、転写されずに残ったトナーのドラムへの付着力が強力になるため、画像及びトナークリーニング性が悪化する。

【0038】一方、離型剤を多く含んだ重合法トナーの場合には、離型剤・樹脂それぞれの体積収縮率が異なるため、樹脂側にある程度低分子量成分がないと、製造時の冷却洗浄工程等でクラック等の割れを生じ、現像転写性を低下させることが分かってきた。

【0039】このため、本発明のトナーの場合には $Mn < 2000$ となる分子量を有する成分が樹脂分全量に対

し0.01重量%以上存在することが必須となる。

【0040】本発明における低分子量成分の制御方法としては、あらかじめ $M_n < 2000$ となる分子量を有する樹脂プレポリマーを添加する方法や、重合昇温条件の制御等の公知の方法によって達成される。

【0041】本発明におけるトナーは、その帯電量と他のトナー・現像剤担持体上各々への接触はその形状に左右されることが大きく、帯電量 Q と形状係数 $SF1$ 、 $S*$

$\sqrt{(SF1 \times SF2 / Q)}$ が12未満であると、帯電量の寄与の方が球形形状由来の現像性・転写性の良さを上回るため、特に低温低湿下での画像濃度・画質が低下する傾向となる。

$\sqrt{(SF1 \times SF2 / Q)}$ が40を超えると、逆に形状の効果の方が上回るため、低温低湿下においても現像器からの飛散等が生じやすくなる。

【0044】更に、重合完了時の残存重合性単量体量が500ppmを上回ると本発明の構成では、 $n < 2000$ となる分子量を有する成分が樹脂分全量に対し5重量%以上存在することが多いため、同様の観点より残存重合性単量体量が500ppm以下であることが好ましい。

【0045】本発明における残存重合性単量体量を500ppm以下とする方法については、重合率をアップさせる公知の方法、例えば半減期温度の異なる開始剤を2種添加する方法や油性・水性開始剤を2種添加する方法等が使用でき、また公知の蒸留手段等も使用できる。

【0046】本発明のトナーにおける他成分について説明する。

【0047】本発明に用いられる単量体は、公知の単量体が好ましく用いられる。具体的にはスチレン、 α -(m -, p -)-メチルスチレン、 m -(p -)-エチルスチレン等のスチレン系単量体；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ステアрил、(メタ)アクリル酸ベヘニル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル等の(メタ)アクリル酸エステル系単量体；ブタジエン、イソプレン、シクロヘキセン、(メタ)アクリロニトリル、アクリル酸アミド等のエン系単量体が好ましく用いられる。これらは、単独または一般的には出版物ポリマーハンドブック第2版I I I-P 139~192 (John Wiley & Sons社製)に記載の理論ガラス温度(T_g)が、40~85℃を示すように単量体を適宜混合し用いられる。理論ガラス転移温度が40℃未満の場合には、現像剤の保存安定性や現像剤の耐久安定性の面から問題が生じ、一方85℃を超える場合は定着点の上昇をもたらす、特にフルカラー現像剤の場合においては各色現像剤の混色が不十分とな

*F2との間に下記の式を満足するときにより低温低湿下での画質・耐久性がさらに向上する。

【0042】

【数5】

$$12 \leq \sqrt{(SF1 \times SF2 / Q)} \leq 40$$

【0043】

【数6】

り色再現性に乏しく、更にOHP画像の透明性を著しく低下させ高画質の面から好ましくない。

【0048】重合した樹脂の分子量は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により測定される。具体的なGPCの測定方法としては、予め現像剤をソックスレー抽出器を用いトルエン溶剤で20時間抽出を行った後、ロータリーエバポレーターでトルエンを留去せしめ、更に低軟化点物質は溶解するが樹脂は溶解し得ない有機溶剤例えばクロロホルム等を加え十分洗浄を行った後、THF(テトラヒドロフラン)に可溶した溶液をボア径が0.3 μ mの耐溶剤性メンブランフィルターでろ過したサンプルをウォーターズ社製150℃を用い、カラム構成は昭和電工製A-801、802、803、804、805、806、807を連結し標準ポリスチレン樹脂の検量線を用い分子量分布を測定し得る。得られた樹脂成分の数平均分子量(M_n)は、5000~1,000,000で有り、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)は、2~100を示す樹脂が本発明には好ましい。

【0049】本発明においては、樹脂中に低軟化点物質を内包化せしめるため単量体成分の他に更に極性樹脂を添加せしめることが特に好ましい。本発明に用いられる極性樹脂としては、スチレンと(メタ)アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂が好ましく用いられる。

【0050】本発明においては、離型作用を付与するため樹脂中に低軟化点物質を添加せしめてもよい。

【0051】本発明に用いられる低軟化点物質としては、ASTM D3418-8に準拠し測定された主体極大ピーク値が50~180℃を示す化合物が好ましい。極大ピーク値が50℃未満であると低軟化点物質の自己凝集力が弱くなり、結果として耐高温オフセット性が弱くなり特にフルカラー現像剤には好ましくない。一方、極大ピーク値が180℃を超えると、現状のところ軟化点物質の結晶性・分散性が劣化するため定着性・透明性の面から好ましくない。

【0052】本発明の極大ピーク値の温度の測定には、例えばパーキンエルマー社製DSC-7を用いる。装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。サンプルはアルミニウム製パンを用い対照用には空パンをセットし、昇温速度10℃/min.で測定を行う。

【0053】具体的にはパラフィンワックス、ポリオレフィンワックス、フィッシュアトロピッシュワックス、アミドワックス、エステルワックス、高級脂肪酸及びこれらのグラフト/ブロック化合物等が利用できる。

【0054】本発明に用いられる着色剤は、黒色着色剤としてはカーボンブラック、磁性体、以下に示すイエロー/マゼンタ/シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが利用される。

【0055】イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C. 1. ピグメントイエロー12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、168、180等が好適に用いられる。

【0056】マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C. 1. ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48；2、48；3、48；4、57；1、81；1、122、144、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254が特に好ましい。

【0057】シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、C. 1. ピグメントブルー1、7、15、15：1、15：2、15：3、15：4、60、62、66等が特に好適に利用できる。

【0058】これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。本発明の着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP透明性、現像剤中への分散性の点から選択される。該着色剤の添加量は、樹脂100重量部に対し1～20重量部添加して用いられる。

【0059】黒色着色剤として磁性体を用いた場合には、他の着色剤と異なり、樹脂100重量部に対し40～150重量部添加して用いられる。

【0060】本発明に用いられる荷電制御剤としては、公知のものが利用できるが、無色で現像剤の帯電スピードが速く且つ一定の帯電量を安定して維持できる荷電制

御剤が好ましい。更に本発明において直接重合法を用いる場合には、重合阻害性が無く水系への可溶化物の無い荷電制御剤が特に好ましい。具体的化合物としては、ネガ系としてサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸の金属化合物、スルホン酸、カルボン酸を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリークスアレーン等が利用でき、ポジ系として四級アンモニウム塩、該四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物等が好ましく用いられる。該荷電制御剤は樹脂100重量部に対し0.5～10重量部が好ましい。しかしながら、本発明において荷電制御剤の添加は必須ではなく、二成分現像方法を用いた場合においては、キャリアーとの摩擦帯電を利用し、非磁性一成分ブレードコーティング現像方法を用いた場合においてもブレード部材やスリーブ部材との摩擦帯電を積極的に利用することでトナー中に必ずしも荷電制御剤を含む必要はない。

【0061】本発明に直接重合法を利用する場合には、重合開始剤として例えば、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソプロチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソプロチロニトリル等のアゾ系又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド等の過酸化物系重合開始剤が用いられる。該重合開始剤の添加量は、目的とする重合度により変化するが一般的には単量体に対し0.5～20重量%添加され用いられる。重合開始剤の種類は、重合法により若干異なるが、十時間半減期温度を参考に、単独又は混合し利用される。

【0062】重合度を制御するため公知の架橋剤、連鎖移動剤、重合禁止剤等を更に添加し用いることも可能である。

【0063】本発明のトナー製造方法は、水性媒体中での重合法を利用するので、用いる分散剤としては、無機化合物として、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ、磁性体、フェライト等が挙げられる。有機化合物として、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプン等を水相に分散させて使用できる。これら分散剤は、重合性単量体100重量部に対し0.2～2.0重量部を使用することが好ましい。

【0064】これら分散剤は、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい均一な粒度を有する分散粒子を得るために、分散媒中にて高速攪拌下にて該無機化合物を生成させることもできる。例えば、リン酸三カルシウムの場合、高速攪拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合することで懸濁重合法に好ましい分散剤を得ることができる。

【0065】また、これら分散剤の微細化の為に、0.001~0.1重量部の界面活性剤を併用してもよい。具体的には市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤が利用でき、例えば、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等が挙げられる。

【0066】各種トナー特性付与を目的とした添加剤としては、トナー中に、あるいはトナーに添加した時の耐久性の点から、トナー粒子の体積平均径1/10以下の粒径であることが好ましい。この添加剤の粒径とは、電子顕微鏡におけるトナー粒子の表面観察により求めたその平均粒径を意味する。これら特性付与を目的とした添加剤としては、例えば、以下のようなものが用いられる。

【0067】1) 流動性付与剤：金属酸化物（酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタンなど）・カーボンブラック・フッ化カーボンなど。それぞれ、疎水化処理を行ったものが、より好ましい。

【0068】2) 研磨剤：金属酸化物（チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化クロムなど）・窒化物（窒化ケイ素など）・炭化物（炭化ケイ素など）・金属塩（硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム）など。

【0069】3) 滑剤：フッ素系樹脂粉末（フッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなど）・脂肪酸金属塩（ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなど）など。

【0070】4) 荷電制御性粒子：金属酸化物（酸化錫、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、酸化アルミニウムなど）・カーボンブラックなど。

【0071】これら添加剤は、トナー粒子100重量部に対し、0.1~10重量部が用いられ、好ましくは、0.1~5重量部が用いられる。これら添加剤は、単独で用いても、また、複数併用しても良い。

【0072】本発明のトナー製造方法においては、以下の如き製造方法によって具体的にトナーを製造することが可能である。

【0073】即ち、重合性単量体中に低軟化点物質からなる離型剤、着色剤、荷電制御剤、重合開始剤その他の添加剤を加え、ホモジナイザー、超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめた単量体系を、分散安定剤

を含有する水相中に通常の攪拌機またはホモミキサー、ホモジナイザー等により分散せしめる。好ましくは単量体液滴が所望の現像剤粒子のサイズを有するように攪拌速度、時間を調整し、造粒する。その後は分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。重合温度は40℃以上、一般的には50~90℃の温度に設定して重合を行うのが良い。また、重合反応後半に昇温しても良く、更に、現像剤定着時の臭いの原因等となる未反応の重合性単量体、副生成物等を除去するために反応後半、又は、反応終了後に一部水系媒体を留去しても良い。反応終了後、生成した現像剤粒子を洗浄・濾過により回収し、乾燥する。懸濁重合法においては、通常単量体系100重量部に対して水300~3000重量部を分散媒として使用するのが好ましい。

【0074】このように、本発明のトナーは非磁性一成分現像方法において優れた特性を示すが、以下に示す現像方法により、その効果は一層高められる。

【0075】本発明の現像方法に用いられる現像剤担持体は、

- ①平均表面粗度Raが0.1~2.1μmであり、
- ②表面の凹凸の平均間隔Smが30~70μmであり、
- ③該平均表面粗度Raとの間に $Ra/Sm \leq 0.5$ の式が成り立つ表面を有し且つ、
- ④一成分現像剤に対して逆帯電性の樹脂及びグラファイトを含有した樹脂被覆層を形成していることを特徴とする。

【0076】Ra及びSmとは、JIS-B 0601に記載される算術平均粗さ及び凹凸の平均間隔を規定する値で次式により求められる（図2参照）。

【0077】

【数7】

$$Ra = \frac{1}{\ell} \int_0^{\ell} |f(x)| dx$$

【0078】

【数8】

$$Sm = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Sm_i$$

【0079】Raが0.1μmより小さいと、現像剤の搬送性が不十分なため本発明のトナーを用いても現像剤担持体上の濃度ムラが激しくなる。そして低温低湿下では現像剤担持体上のトナーの帯電量が高くなる傾向のために、一層画像にムラとして影響がでる。Raが2.1μmを超えると、現像剤の搬送性には優れるもののブレード等の現像剤搬送量規制部における規制力が大きくなりすぎるために、外部添加剤が摺擦による劣化を受けて耐久時の画質が低下する。

【0080】Smが70μmより大きくなると、現像剤担持体上へ現像剤が保持され難くなるために画像濃度が

低くなってしまう。このSmの与える原因について詳細は不明であるが、現像剤担持体の搬送量規制部等で現像剤担持体との滑りが起こっていることから、凹凸の間隔が広くなりすぎると現像剤が密にパッキングされた塊として作用し、その力が現像剤担持体-現像剤間の保持力を上回ると考えられる。また、これは低湿下においてのムラが担持体上で塊状になることから類推される。Smが30μm未満であると、担持体表面の凹凸の多くが現像剤平均粒径より小さくなるため、凹部に入り込む現像剤に粒度選択性が生じ、現像剤微粉による融着が発生しやすくなる。

【0081】本発明におけるRa、Smの測定は、接触式表面粗さ測定器SE-3300（小坂研究所社製）を用い、基準長さ0.8mm、評価長さ4.0mmでJIS-B0601に準拠して行った。

【0082】本発明の所定の表面粗さを有する現像剤担持体を製造する方法としては、例えば不定形・定形粒子を低粒として用いたサンドブラスト法、スリーブ円周方向に凹凸を形成するためにサンドペーパーでスリーブ面を軸方向に擦るサンドペーパー法、化学処理による方法、弾性樹脂でコート後樹脂凸部を形成する方法等を用いることができる。

【0083】本発明の現像剤担持体の材質としては、公知の芯材、例えばアルミ・ステンレス・ニッケル等の金属や天然ゴム・シリコンゴム・ウレタンゴム・ネオプレンゴム・ブタジエンゴム・クロロプレンゴム等の弾性体上に、逆帯電性の樹脂及びグラファイトを含有した樹脂被覆層を形成することを特徴とする。

【0084】流動性に優れる重合法トナーの帯電性を、ブレードのみで付与させるときは、すり抜けを防ぐために必然的にブレードの規制力は強いものとなるが、本発明においては軽負荷にする必要があるため不十分となる。そのため、特に低温低湿下での耐久時にブレード規制部よりトナー飛散が生じてしまう。

【0085】そこで本発明においてはトナーと逆帯電性の樹脂をスリーブコートし、スリーブに帯電付与能を与*

$$\frac{60\text{メッシュ上に残ったトナー量(g)}}{5} \times 100 \quad \cdots a$$

$$\frac{100\text{メッシュ上に残ったトナー量(g)}}{5} \times 100 \times \frac{3}{5} \quad \cdots b$$

$$\frac{200\text{メッシュ上に残ったトナー量(g)}}{5} \times 100 \times \frac{1}{5} \quad \cdots c$$

$$\text{凝集度(\%)} = a + b + c$$

【0096】次に、本発明における粒度分布測定について述べる。

【0097】測定装置としてはコールターカウンターTA-11型（コールター社製）を用い、個数平均分布、重量平均分布を出力するインターフェイス（日科機製）及びCX-1パーソナルコンピューター（キヤノン製）

*えることが必須となる。

【0086】本発明における逆帯電性の樹脂とは、従来二成分現像におけるキャリアコート材として知られる公知の材料ならばどのようなものでも良く、例えば（スチレン）メチルメタクリレート樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂等のスチレンアクリル系樹脂、アミン変性シリコン樹脂等が挙げられるが、塗工における粘性等の問題から、分子量（Mw）1,000,000以下であることが好ましい。

【0087】また、逆帯電性の樹脂のみでは低温環境下で使用するとチャージアップする為、特にスリーブ表面近傍での電荷を逃がすために、樹脂中にグラファイトが分散されていることが好ましい。

【0088】グラファイトはさらに固体潤滑性も有しているので、添加剤・微粉トナーのスリーブへの付着力を低下させるのにも効果がある。

【0089】本発明における凝集度の測定方法について述べる。

【0090】本発明における凝集度は、パウダーテスター（ホソカワミクロン株式会社製PT-D型）により以下の方法をとって測定した。測定環境を23℃、60%RHとする。

【0091】（1）トナーを測定環境下に12時間放置した後5.0gを正確に計り取る。

【0092】（2）振動台に、上から60メッシュ（目開き250μm）、100メッシュ（目開き150μm）、200メッシュ（目開き75μm）のふるいを重ねてセットする。

【0093】（3）精秤した5.0gのトナーを静かにふるい（100メッシュ上）にのせ、DC1.7~1.75Vで15秒間振動させる。

【0094】（4）静かに各ふるいの上に残ったトナー量を精秤する。

【0095】

【数9】

を接続し電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。

【0098】測定法としては前記電解水溶液100~150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1~5ml加え、さらに測定試料を0.5~50mg加える。試料を懸濁した

電解液は、超音波分散器で約1～3分間分散処理を行い、前記コールターカウンターTA-11型により、アパチャーとして100μmアパチャーを用いて2～40μmの粒子の粒度分布を測定して重量平均分布、個数平均分布を求める。

【0099】次に分子量の測定方法について述べる。樹脂の分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定される。

【0100】具体的なGPCの測定方法としては、予め現像剤をソックスレー抽出器を用いトルエン溶剤で20時間抽出を行った後、ロータリーエバポレーターでトルエンを留去せしめ、さらに離型剤等の低軟化点物質は溶解するが樹脂は溶解し得ない有機溶剤（例えばクロロホルム等）で充分洗浄又は抽出を行った後、THF（テト*

G. C. 条件

測定装置：島津GC-15A（キャピラリー付き）

キャリア：N₂ 2kg/cm² 50ml/分

split比 1:60, 30/

カラム：ULBON HR-1 50mm×0.25mm

昇温条件：50℃ 5分間 hold

↓ 10℃/分

100℃

↓ 20℃/分

200℃ hold

試料量：2μl

標示物質：トルエン

【0104】次に本発明における摩擦帯電量測定方法について述べる。

【0105】図3はトナーのトリボ電荷量を測定する装置の説明図である。

【0106】まず、測定する現像剤を準備する。

【0107】摩擦帯電量を測定しようとするトナーとキャリアの混合物を50～100ml容量のポリエチレン製のビンに入れ、約5分手で振とうして帯電現像剤とする。

【0108】ここで測定するものがトナーの場合、該キャリアは酸化還元鉄粉キャリア（TEFV：250メッシュバス350メッシュオン；パウダーテック）とし、トナーとキャリアの重量比は7：93とする。

【0109】次に底に500メッシュのスクリーン3のある金属製の測定容器2に、該混合物（現像剤）W₀（g：約0.5～1.5g）を入れ金属製のふた4をする。このときの測定容器2全体の重量を秤りW₁（g）とする。次に吸引機1（測定容器2と接する部分は少なくとも絶縁性）において、吸引口7から吸引し風量調節弁6を調整して真空計5の圧力を2450hP

・ジメチルアミン変性メチルメタクリレート

（Mw=56000）

・グラファイト（9μm）

・カーボン（<0.1μm）

20重量部

9重量部

1重量部

*ラヒドロフラン）に可溶した溶液をボア径が0.3μmの耐溶剤性メンブランフィルターで濾過したサンプルをウォーターズ社製150Cを用い、カラム構成は昭和電工製A-801、802、803、804、805、806、807を連結し標準ポリスチレン樹脂の検量線を用い分子量を測定する。

【0101】次に本発明における残留重合性単量体の測定方法を述べる。

【0102】残留重合性単量体の定量は、トナー0.2gをTHF2mlに添加し、超音波分散器（ヤマト科学社製）にて15分間溶解、分散させたものをガスクロマトグラフィーにて以下の条件で内部標準法にて測定した。

【0103】

aとする。この状態で充分、好ましくは2分間吸引を行いトナーを吸引除去する。

【0110】このときのトナーの摩擦帯電特性を示す帯電量Q（mC/kg）はトナー100%補正をすると下記のように定義される。

【0111】

【数10】

$$Q = \frac{(W_1 - W_2)}{T \times W_0} \times \frac{C \times V}{(W_1 - W_2)} = \frac{C \times V}{T \times W_0}$$

（V（ボルト）：電位計9の電位、C（μF）：8のコンデンサー容量、W₂（g）：吸引後の測定容器の重量、T：トナー／キャリア比）

【0112】

【実施例】本発明を以下の実施例により具体的に説明する。

【0113】実施例1

CLC500（キヤノン製）の現像器中で用いられているスリーブ（材質：SUS、日立金属社製、25φ）の表面を、

17

・トルエン

の分散液で塗工／焼付処理し、 $Ra=0.25\mu m$, $Sm=50\mu m$ のスリーブを得た。

【0114】本実施例に用いる現像剤は、次の如くして調製した。高速攪拌装置TK-ホモミキサーを備えた2リットル用四つ口フラスコ中にイオン交換水710重量部と0.1モル／リットル- Na_3PO_4 水溶液450重*

スチレン単量体

n-ブチルアクリレート単量体

C. I. ピグメントブルー15:3

飽和ポリエステル

(テレフタル酸-プロピレンオキシド変性ビスフェノールA

酸価15, ピーク分子量6000)

サリチル酸金属化合物

エステルワックス

(DSCにおけるピーク温度59.4℃)

上記混合物をアトライターを用い3時間分散させた後、重合開始剤である2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)10重量部を添加した分散物を得、上記分散媒中に投入し、回転数を維持しつつ15分間造粒した。その後高速攪拌器からプロペラ攪拌羽根に攪拌器を変え、内温を80℃に昇温させ50回転で重合を10時間継続させた。重合終了後スラリーを冷却し、希塩酸を添加し分散剤を除去せしめた。更に洗浄し乾燥を行うことでコールターカウンターで測定したシアン現像剤※

このときトナーの帯電量Qは32(mC/kg)であり、 $\sqrt{(SF1 \times SF2 / Q)}$ は18.2であった。

【0118】このシアントナーを上記の樹脂コートスリーブを組み込んだ図1に示す一成分用現像器に充填し、低温低湿環境(15℃, 10%RH)にてOPC感光ドラムを有するフルカラー複写機CLC500の改造機を用いて1000枚の耐久試験を行った。

【0119】転写効率は97%であり、変動及び画像濃度のムラもなく、鮮明且つ定着性に優れた画像が安定して得られた。また現像スリーブ表面のトナー成分の融着も認められなかった。

【0120】実施例2

実施例1の中で、重合時の昇温条件を、80℃で10時★

得られたシアン現像剤に実施例1と同様に疎水性酸化チタン微粉末を2重量%外添し、流動性に優れた(凝集度20%)シアントナーを調製した(帯電量Q=25.5mC/kg, $\sqrt{(SF1 \times SF2 / Q)} = 20.8$)。

【0123】このシアントナーを実施例1と同様に、低温低湿環境(15℃, 10%RH)にてOPC感光ドラムを有するフルカラー複写機CLC500の改造機を用いて1000枚の耐久試験を行った。

【0124】転写効率は93%と実施例1と比較してやや劣るが、変動及び画像濃度ムラもなく、鮮明且つ定着性に優れた画像が安定して得られた。また現像スリーブ

18

60重量部

*量部を添加し回転数を12000回転に調製し、65℃に加温せしめた。ここに1.0モル／リットル- $CaCl_2$ 水溶液68重量部を徐々に添加し微細な難水溶性分散剤 $Ca_3(PO_4)_2$ を含む分散媒系を調製した。一方、分散質系は、

【0115】

165重量部

35重量部

14重量部

10重量部

2重量部

60重量部

※の重量平均径は、6.2 μm であり、個数変動係数が27%であり、SF1が104、SF2が102、残スチレンが120ppm、分子量測定による $Mn < 2000$ の存在比は2%であった。

【0116】得られたシアントナーに疎水性酸化チタン微粉末を2重量%外添し流動性に優れた(凝集度20%)シアントナーを調製した。

【0117】

【数11】

★間攪拌から70℃で4時間攪拌後80℃で3時間攪拌に変えた他は実施例1と同様に処理して、シアン現像剤を得た。

【0121】得られたシアン現像剤の重量平均径は6.1 μm であり、個数変動係数が31%であり、SF1が106、SF2が104、残スチレンが1040ppm、分子量測定による $Mn < 2000$ の存在比は4.7%であった。

【0122】

【数12】

表面のトナー成分の融着も認められなかった。

【0125】比較例1

実施例1に示したSUS製スリーブの表面粗さが $Ra=4.2\mu m$, $Sm=5.3\mu m$, $Ra/Sm=0.79$ であるものを用い、実施例1と同様に樹脂をコートして $Ra=3.9\mu m$, $Sm=5.8\mu m$, $Ra/Sm=0.67$ の樹脂コートスリーブを得た。

19

20

【0126】得られた樹脂コートスリーブを用いて、実施例1と同様に調製した非磁性一成分現像剤を使用した耐久試験を行った。

【0127】評価の400枚目当たりから現像スリーブ表面のトナーコート状態が不安定となり、得られる画像*

スチレン-nブチルアクリレート共重合体	200重量部
C. I. ピグメントブルー15:3	12重量部
t-ブチルサリチル酸金属化合物	4重量部
エステルワックス	5重量部

上記組成物をエクストルーダーを用いて十分混練後、冷却・粗粉碎し、ジェット流を用いて衝突板に衝突微粉碎し、気流式分級機械で分級し、重量平均径が $6.3\mu\text{m}$ で個数変動係数が41%であり、SF1が154、SF※

得られたシアントナーに疎水性酸化チタン微粉末を2重量%外添し、流動性に優れた(凝集度20%)シアントナーを調製した
(帯電量 $Q=25.5\text{mC/kg}$, $\sqrt{(SF1 \times SF2 / Q)} = 29.2$)。

【0131】このシアントナーを用いて、実施例1と同様に調製した非磁性一成分現像剤を使用して耐久試験を行った。

【0132】転写効率は77%であり、実施例1と比較するとかなり低かった。また現像スリーブ表面にトナー成分の融着が900枚付近より認められた。

アミン変性シリコーン樹脂 (Mw=61000)	20重量部
グラファイト ($9\mu\text{m}$)	10重量部
カーボン ($<0.1\mu\text{m}$)	1重量部
シリコーン樹脂 ($20\mu\text{m}$)	0.1重量部
トルエン	100重量部

【0135】得られた樹脂コートスリーブの表面粗さは、 $Ra=1.3\mu\text{m}$, $Sm=49\mu\text{m}$, $Ra/Sm=0.03$ であった。

【0136】得られた樹脂コートスリーブを用いて、実施例1と同様に調製した非磁性一成分現像剤を使用して耐久試験を行った。

【0137】転写効率は90%であり、変動及び画像濃度ムラも少なく、鮮明且つ定着性に優れた画像が安定し☆

このときトナーの帯電量 Q は $85(\text{mC/kg})$ であり、 $\sqrt{(SF1 \times SF2 / Q)}$ は11.2であった。

【0140】このシアントナーを実施例1と同様に、低温低温環境(15℃, 10%RH)にてOPC感光ドラムを有するフルカラー複写機CLC500の改造機を用いて1000枚の耐久試験を行った。

【0141】転写効率は86%であり、画質も実施例1と比較してやや劣るが、変動及び画像濃度のムラもなく、鮮明且つ定着性に優れた画像が安定して得られた。また現像スリーブ表面のトナー成分の融着も認められなかった。

【0142】比較例3

*には濃度のムラが観測されるようになった。

【0128】比較例2

粉碎法を利用し、以下の処方でトナーを作製した。

【0129】

★【0133】実施例3

実施例1に示したSUS製スリーブの表面に、下記処方に調製した樹脂を塗工・焼き付け処理し、樹脂コートスリーブを作製した。

【0134】

☆で得られた。また現像スリーブ表面のトナー成分の融着も認められなかった。

【0138】実施例4

実施例1で得られたトナー粒子に疎水性シリカ微粉末2重量%と酸化アルミ微粉末を0.1重量%外添し流動性に優れた(凝集度24%)シアントナーを調製した。

【0139】

【数14】

実施例1の処方の中で開始剤の処方を2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)0.5重量部及び過硫酸カリウム4重量部に変更したほかは全て同様の操作を行い、低分子量成分の多いトナーを得た。このトナーは、重量平均径が $6.6\mu\text{m}$ で個数変動係数が41%であり、SF1が110、SF2が112、残モノマーが250ppm、分子量測定による $Mn < 2000$ の存在比は10.9%であった。

【0143】

【数15】

得られたシアントナーに疎水性酸化チタン微粉末を2重量%外添し、流動性に優れた（凝集度19%）シアントナーを調製した
 （帯電量 $Q = 17.8 \text{ mC/kg}$, $\sqrt{(SF1 \times SF2 / Q)} = 26.3$ ）。

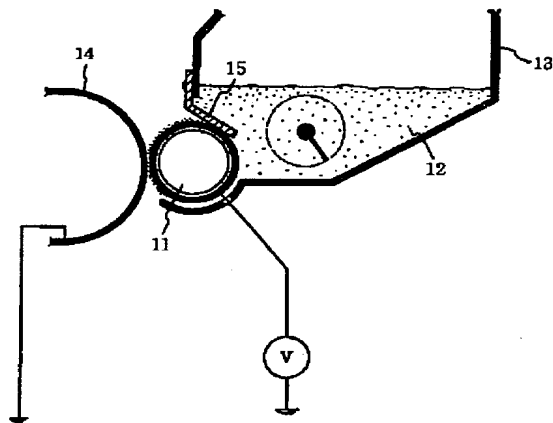
【0144】このシアントナーを用いて、実施例1と同様に調製した非磁性一成分現像剤を使用して耐久試験を行った。すると、耐久400枚目あたりからスリーブ汚染によるとみられる画像ムラがみられ、さらに800枚目付近よりクリーニング不良が観測された。

【0145】

【発明の効果】本発明によれば、低温低湿環境下で耐久を行なった場合でも画像濃度ムラ・カブリ等が無く、画質・定着性に優れた画像が得られる上、現像剤担持体上に現像剤融着や外部添加剤付着の生じないトナーを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】



【図1】ブレードコート方式による現像装置の一例を示す説明図である。

【図2】現像剤担持体表面の模式図である。

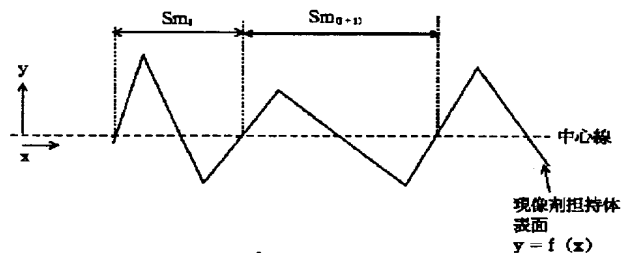
【図3】トナー及び着色剤のトリボ電荷量を測定する装置の説明図である。

10 【符号の説明】

- 11 現像剤担持体（現像スリーブ）
- 12 トナー
- 13 容器
- 14 潜像担持体（感光体）
- 15 ブレード（現像剤層規制部材）

【図2】

現像剤担持体表面の模式図



$$Ra = \frac{1}{l} \int_0^l |f(x)| dx$$

$$Sm = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Sm_i$$

Ra : 算術平均粗さ

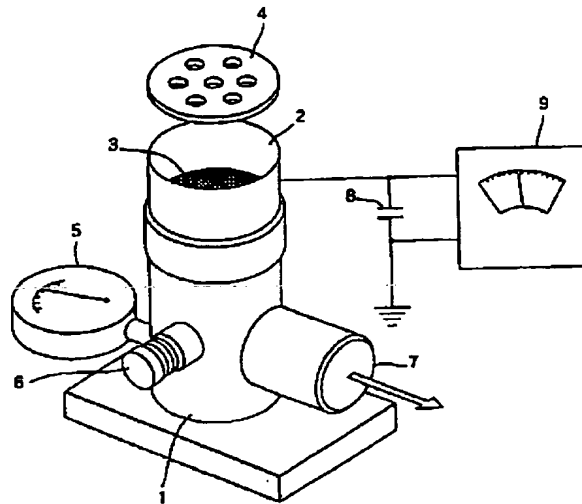
Sm : 凹凸の平均間隔

$f(x)$: 測定方向をx軸
中心線を0とした時の荒さをy軸とした時の粗さ曲線

l : 測定長さ

Sm_i : 凹凸間隔

【図 3】



【手続補正書】

【提出日】平成 7 年 8 月 9 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項 2

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項 2】 該トナーの帯電量の絶対値 Q と $SF1$, $SF2$ との間に

【数 1】

$$12 \leq \sqrt{(SF1 \times SF2 / Q)} \leq 40$$

が成り立つことを特徴とする請求項 1 に記載のトナー。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項 4

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項 4】 該トナーの帯電量の絶対値 Q と $SF1$, $SF2$ との間に

【数 2】

*

このときトナーの帯電量 Q は ± 32 (nC/kg) であり $\sqrt{(SF1 \times SF2 / Q)}$ は 18.2 であった。

【手続補正 5】

$$42 \leq \sqrt{(SF1 \times SF2 / Q)} \leq 40$$

が成り立つことを特徴とする請求項 3 に記載の現像方法。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正内容】

【0041】本発明におけるトナーは、その帯電量と他のトナー・現像剤担持体上各々への接触はその形状に左右されることが大きく、帯電量の絶対値 Q と形状係数 $SF1$, $SF2$ との間に下記の式を満足するときにより低温低温下での画質・耐久性がさらに向上する。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0117

【補正方法】変更

【補正内容】

【0117】

【数 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0122

* 【0122】

【補正方法】 変更

【数12】

【補正内容】

*

得られたシアン現像剤に実施例1と同様に疎水性酸化チタン微粉末を2重量%
外添し、流動性に優れた（凝集度20%）シアントナーを調製した
（帯電量 $Q = -25.5 \text{ mC/kg}$, $\sqrt{(SF1 \times SF2 / Q)} = 20.8$ ）。

【手続補正6】

※ 【補正内容】

【補正対象書類名】 明細書

【0130】

【補正対象項目名】 0130

【数13】

【補正方法】 変更

※

得られたシアントナーに疎水性酸化チタン微粉末を2重量%外添し、流動性に
優れた（凝集度20%）シアントナーを調製した
（帯電量 $Q = -25.5 \text{ mC/kg}$, $\sqrt{(SF1 \times SF2 / Q)} = 29.2$ ）。

【手続補正7】

★ 【補正内容】

【補正対象書類名】 明細書

【0139】

【補正対象項目名】 0139

【数14】

【補正方法】 変更

★

このときトナーの帯電量 Q は -85 (mC/kg) であり、 $\sqrt{(SF1 \times SF2 / Q)}$
は11.2であった。

【手続補正8】

【補正内容】

【補正対象書類名】 明細書

【0143】

【補正対象項目名】 0143

【数15】

【補正方法】 変更

得られたシアントナーに疎水性酸化チタン微粉末を2重量%外添し、流動性に
優れた（凝集度19%）シアントナーを調製した
（帯電量 $Q = -17.8 \text{ mC/kg}$, $\sqrt{(SF1 \times SF2 / Q)} = 26.3$ ）。